Über das Homopterokarpin, einem Inhaltsstoff des roten Sandelholzes

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

ERICH OECHLER
aus
Darmstadt

1934

Druck von F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. H. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung : 18. Dezember 1933.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in tiefster Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Dieterle ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Dieterle, für die Uebertragung der Arbeit, für die wertvollen Ratschläge und für das wohlwollende Entgegenkommen, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Außer Farbstoffen enthält das Holz von Pterocarpus santalinus zwei farblose, kristallisierte, optisch aktive Substanzen, das Homopterokarpin und das Pterokarpin. Von den beiden Substanzen ist das Homopterokarpin bereits eingehender untersucht worden. Die letzte Arbeit, die sich mit der Konstitutionsermittlung des Homopterokarpins befaßt, wurde von H. Dieterle und H. Leonhardt[1]) durchgeführt. Als wesentliche Ergebnisse dieser Art sind folgende zu nennen.

Das Homopterokarpin besitzt die Formel $C_{17}H_{16}O_4$ und die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20°} = -216{,}33°$. Von den vier Sauerstoffatomen liegen zwei in Form von Methoxylgruppen vor. Ein drittes Sauerstoffatom konnte durch katalytische Reduktion in eine phenolische Hydroxylgruppe übergeführt werden. Die entstandene, gleichfalls optisch aktive Verbindung enthält zwei Wasserstoffe mehr als das Homopterokarpin und wird als l-Dihydrohomopterokarpin bezeichnet. Die Entstehung des l-Dihydrohomopterokarpin ließ sich nur durch Oeffnung eines sauerstoffhaltigen Ringes erklären, den H. Dieterle und H. Leonhardt als Laktonring ansprachen, da auch andere Beobachtungen für diese Annahme zu sprechen schienen. Beim oxydativen Abbau des Homopterokarpins wurde neben Oxalsäure Styphninsäure gefunden. Bei der Kalischmelze entstand eine Substanz, deren qualitative Reaktionen auf Resorcin hindeuteten. Die Zinkstaubdestillation des Homopterokarpins ergab neben sauerstoffhaltigen, flüssigen Abbauprodukten β-Methylanthracen. Trotz dieses Ergebnisses glaubten H. Dieterle und H. Leonhardt, daß β-Methyl-

[1]) Arch. d. Pharm. 267, 81—116 (1929).

anthracen als Kohlenstoffskelett des Homopterokarpins ablehnen zu müssen, weil andere Untersuchungsergebnisse, vor allem die völlig negativ verlaufenden Hydrierungsversuche, die Annahme eines partiell hydrierten, also ungesättigten β-Methylanthracenderivats nicht gerechtfertigt erscheinen ließen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, einen weiteren Einblick in die Konstitution des Homopterokarpins zu gewinnen. Als Ausgangsmaterial wurde neben Homopterokarpin auch l-Dihydrohomopterokarpin verwandt. Die Darstellung beider Körper konnte durch verbesserte Methoden vereinfacht werden. Eine Beschreibung findet sich im praktischen Teil der Arbeit.

Die ersten Versuche, die ausgeführt wurden, verfolgten den Zweck, die Funktion der Sauerstoffatome sicherzustellen. Eine Bestätigung der durch Zeiselbestimmung bereits nachgewiesenen zwei Methoxylgruppen ließ sich dadurch erbringen, daß es gelang, die Methoxyle des l-Dihydrohomopterokarpins zu verseifen und das resultierende Phenol zu fassen. Bei einer gelinden Kalischmelze des l-Dihydrohomopterokarpins entsteht die Verbindung $C_{15}H_{14}O_4$, die in farblosen Nadeln kristallisiert, phenolischen Charakter besitzt, und bei 166° schmilzt. Das Phenol enthält keine Methoxylgruppen mehr, reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung. Es wäre als Demethylo-dihydrohomopterokarpin aufzufassen. Versuche, zu dem gleichen Körper durch Verseifung des l-Dihydrohomopterokarpins mit Jodwasserstoff zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Das dabei erhaltene Produkt ist zwar methoxylfrei, stellt aber offenbar eine hochmolekulare, entweder durch Polymerisation oder Kondensation entstandene Verbindung dar.

Das dritte Sauerstoffatom des Homopterokarpins ist nach den Untersuchungen von H. Dieterle u. H. Leonhardt ätherartig gebunden. Es blieb somit nur noch die Funktion des vierten Sauerstoffatoms zu klären. Gelegent-

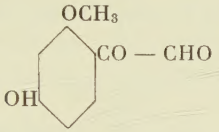
lich der Hydrierung des Acetyldihydrohomopterokarpins mit Platinoxyd als Katalysator, die an anderer Stelle näher beschrieben wird, wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Sauerstoffatom des Acetyldihydrohomopterokarpins durch zwei Wasserstoffatome ersetzt worden war. Da frühere Versuche (l. c.) keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls ergaben, so ist der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Wasserstoffatome bei der Hydrierung nur damit zu erklären, daß das Acetyldihydrohomopterokarpin und damit auch das Homopterokarpin eine Carbonylgruppe enthält. Allerdings ist diese Carbonylgruppe nur schwer nachweisbar, denn auf gewöhnlichem Wege lassen sich keine Kondensationsprodukte mit den üblichen Ketonreagenzien darstellen. Erst wenn man Homopterokarpin längere Zeit mit Dinitrophenylhydrazinlösung kocht, gelingt es, das entsprechende Dinitrophenylhydrazon darzustellen. Diese Verbindung von der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_7N_4$ wurde aus Pyridin in Form von braunroten Nädelchen erhalten, die sich bei 292° zersetzen. Weitere Versuche, die Carbonylgruppe nach Clemmensen zu reduzieren, führten nicht zum gewünschten Derivat. Bei der Acetylierung des Reduktionsproduktes wurde eine Verbindung erhalten, die auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen als Kondensationsprodukt aufzufassen ist. Die Neigung des Homopterokarpins zu Kondensationsprodukten wurde schon von H. Dieterle und H. Leonhardt beobachtet, eine Wahrnehmung, die im Verlaufe dieser Arbeit mehrfach bestätigt werden konnte.

Nachdem nunmehr die Funktion der Sauerstoffe geklärt war, bezweckten die folgenden Versuche, etwas über ihre Stellung zu erfahren. H. Dieterle und H. Leonhardt hatten auf Grund ihrer Abbauversuche, bei denen sie unter anderem Styphninsäure und Resorcin erhalten hatten, angenommen, daß die Methoxylgruppen in Metastellung zu einander stehen müßten. Es gelang ihnen jedoch

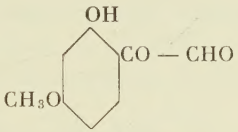
nicht, das Resorcin in kristallisiertem Zustand zu isolieren. Ich führte deshalb die Kalischmelze mit größeren Mengen Homopterokarpin und unter Zusatz von Bleisuperoxyd nochmals aus. Dabei ließ sich Resorcin in kristallisierter Form gewinnen, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Elementaranalyse einwandfrei als solches identifiziert wurde. Resorcin entstand aber auch, wenn l-Dihydrohomopterokarpin unter den gleichen Bedingungen der Kalischmelze unterworfen wurde. Neben Resorcin konnte hierbei Essigsäure nachgewiesen werden. Um die Bildung von Resorcin beim Abbau des l-Dihydrohomopterokarpins erklären zu können, kann man annehmen, daß die Methoxylgruppen in einem und demselben Ring und zwar in Metastellung zu einander verankert sind, während die phenolische Hydroxylgruppe ihren Sitz in einem anderen Ring hat. Es ist aber ebenso gut möglich, daß nur eine Methoxylgruppe und die Phenolgruppe in demselben Ring angeordnet sind, da bei dieser Konstitution die Bildung von Resorcin ebenfalls zu erklären ist. Aufschluß hierüber ergab die Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Während bei Verwendung von überschüssigem Kaliumpermanganat neben einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{50}H_{50}O_{13}$ (F. P. 230°) nur Oxalsäure isoliert werden konnte, wurde bei der Oxydation mit einer berechneten Menge Kaliumpermanganat ein flüssiger Aldehyd gewonnen. Sein Dinitrophenylhydrazon kristallisiert in roten, seidig verfilzten Nadeln. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_7N_4$ und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Die Verbindung enthält nur e i n e Methoxylgruppe und eine Phenolgruppe. Aus dem Dinitrophenylhydrazon berechnet sich die Formel des Aldehyds zu $C_9H_8O_4$. Nach der Zusammensetzung könnte der vorliegende Aldehyd ein Oxy-methoxy-phenylglyoxal sein. Das Phenylglyoxal selbst ist seit langer Zeit bekannt. Es reagiert, ebenso wie das Methylglyoxal, unter gewöhnlichen Bedingungen nur mit einem Mol Phenylhydrazin oder

Hydroxylamin. Dieselbe Erscheinung wurde bei dem von mir erhaltenen Oxydationsprodukt beobachtet. Unter Berücksichtigung der im Homopterokarpin bereits nachgewiesenen Carbonylgruppe ist mit großer Sicherheit anzunehmen, daß der Aldehyd als Oxy-methoxy-phenylglyoxal aufzufassen ist. Für die Stellung von Oxy- und Methoxygruppe läßt sich soviel aussagen, daß beide zu einander metaständig sein müssen.

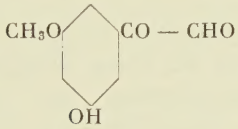
Für das Oxy-methoxy-phenylglyoxal sind theoretisch drei Isomere möglich :



I

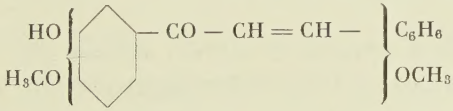


II

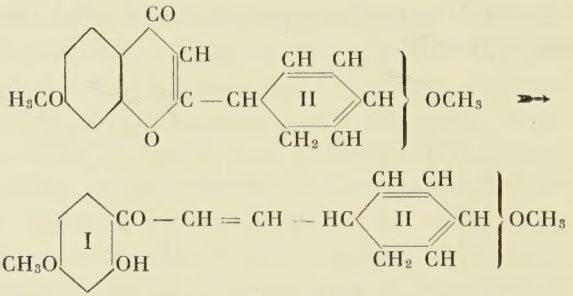


III

Eine Entscheidung, welcher der drei Formeln dem entstandenen Oxy-methoxy-phenylglyoxal entspricht, muß durch die Synthese erbracht werden. Entsprechende Versuche sind bereits im Gange. Fragt man sich nun nach den Gründen, die zur Bildung des Aldehyds geführt haben, so ist als feststehend anzusehen, daß die Aldehydgruppe durch Sprengung einer Doppelbindung entstanden ist. Es sind demnach im l-Dihydrohomopterokarpin unter Einbeziehung der zweiten Methoxylgruppe insgesamt elf Kohlenstoffatome festgelegt.



Wenn man voraussetzt, daß durch die zweite Methoxylgruppe ein zweiter Benzolring bedingt ist, so war es naheliegend, das l-Dihydrohomopterokarpin als Chalkonderivat aufzufassen, in dem eine Doppelbindung im Ring II abgesättigt sein mußte. Das Homopterokarpin wäre darnach ein Flavon, das bei der katalytischen Reduktion unter Oeffnung des Pyronringes in das l-Dihydrohomopterokarpin übergeht :



Mit dieser Auffassung würde sich zwar die Entstehung des Aldehyds in Einklang bringen lassen, nicht aber die sonstigen Eigenschaften des l-Dihydrohomopterokarpins. Von einem Chalkonderivat hätte man erwarten müssen, daß die Ketogruppe leicht nachweisbar und die Doppelbindung leicht abzusättigen wäre. Das war jedoch nicht der Fall, wie auch nach den im Folgenden beschriebenen Versuchen eine Chalkon- bezw. Flavonstruktur ausgeschlossen erscheint.

Bei der vorsichtigen Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Chromsäure entstand ein in zitronengelben Nadeln kristallisierendes, sublimierbares Keton von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_5$ und dem Schmelzpunkt 178,5°, für das ich die Bezeichnung Dihydrohomopterokarpon vorschlage. Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Einwirkung von Benzopersäure auf l-Dihydrohomopterokarpin erhalten.

Wie oben festgestellt wurde, enthält das Homopterokarpin bezw. das l-Dihydrohomopterokarpin bereits eine

Ketogruppe. Da die Verbindung $C_{17}H_{16}O_5$ durch Austausch zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom entstanden ist, so war anzunehmen, daß das bei der Oxydation erhaltene Dihydrohomopterokarpon ein Diketon ist.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich Kondensationsprodukte mit p-Nitrophenylhydrazin, Dinitrophenylhydrazin und Hydroxylamin dargestellt. Das p-Nitrophenylhydrazon wurde in Form kleiner Nädelchen erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{21}O_6N_3$ und schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

Das entsprechende Dinitrophenylhydrazon $C_{23}H_{20}O_8N_4$ kristallisiert in goldgelben Blättchen (Z. P. 258°) und das Oxim $C_{17}H_{17}O_5N$ in zitronengelben Nadeln (Z. P. 225°).

Nach der Elementaranalyse handelt es sich bei den dargestellten Kondensationsprodukten um Monoderivate. Weitere Versuche, die zweite Carbonylgruppe unter anderen Bedingungen zur Reaktion zu bringen, zeitigten zunächst kein positives Ergebnis.

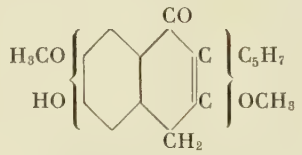
Als jedoch das Monoxim des Dihydrohomopterokarpons mit Dinitrophenylhydrazin behandelt wurde, schied sich nach mehrtägigem Stehen ein braun gefärbtes Produkt ab, das sich aus wasserhaltigem Pyridin umlösen ließ und in kupferfarbenen Nadeln vom Zersetzungspunkt 199° erhalten wurde. Nach der Elementaranalyse kommt der Verbindung die Formel $C_{23}H_{21}O_8N_5$ zu. Ein Mol Dinitrophenylhydrazin hat also mit einem Mol Ketoxim reagiert. Dadurch ist eindeutig der Beweis dafür erbracht, daß das Dihydromopterokarpon als ein Diketon anzusprechen ist.

Es ist bekannt, daß sich bei 1,4-Chinonen nur eine Carbonylgruppe mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin unmittelbar nachweisen läßt, daß aber auch die zweite zur Reaktion zu bringen ist, wenn das Chinonmonoxim mit Dinitrophenylhydrazin[2]) behandelt wird. Um endgültig zu

[2]) Ann. 343, 176 (1905); Ann. 357, 171 (1907).

entscheiden, ob das Dihydrohomopterokarpon als 1,4-Chinon anzusprechen ist, wurde es bei Gegenwart von Zinkstaub mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Es mußte dabei in die Acetylverbindung des entsprechenden Hydrochinons übergehen. Die Reaktion verlief tatsächlich in dieser Richtung. Das Reaktionsprodukt der reduzierenden Acetylierung stellt farblose Nadeln dar. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_7$.

Dadurch, daß das Dihydrohomopterokarpon als 1,4-Chinon festgelegt ist, ist die Stellung der Carbonylgruppe im 1-Dihydrohomopterokarpinmolekül bestimmt. Sie kann nach den obigen Versuchen nur ein Bestandteil eines Sechsringes mit chinoider Struktur sein. In Parastellung zur Ketogruppe muß sich dann eine Methylengruppe befinden, deren Wasserstoffe bei der Oxydation durch Sauerstoff ausgetauscht wurden. Damit ergibt sich aber für die Konstitution des l-Dihydrohomopterokarpins folgende Teilformel:

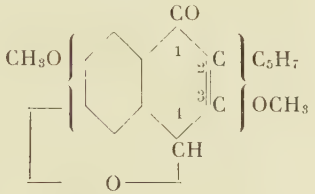


Zur Feststellung der Haftstelle des Aethersauerstoffs im Homopterokarpinmolekül war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob die Methylengruppe im Homopterokarpinmolekül schon vorhanden ist, oder ob sie bei der Darstellung des l-Dihydrohomopterokarpins erst entsteht. Es wurde deshalb versucht, in analoger Weise auch aus dem Homopterokarpin das entsprechende Chinon darzustellen. Das gelang jedoch in keiner Weise. Von kalter Chromsäure wird Homopterokarpin kaum angegriffen, während in der Wärme Ergebnisse erhalten wurden, die mit denjenigen von H. Dieterle und H. Leonhardt übereinstimmen. Auch mit Benzopersäure konnte kein Chinon dargestellt werden.

Es dürfte deshalb sehr wahrscheinlich sein, daß die Methylengruppe erst bei der Aufspaltung des Aethers zum Phenol entsteht.

Somit müßte der im Homopterokarpin vorhandene Aethersauerstoff einerseits mit dem in Parastellung zur Ketogruppe stehenden Kohlenstoffatom verknüpft sein, während er andererseits mit dem Benzolring verbunden ist.

Die Formel des Homopterokarpins ließe sich dann in folgender Weise auflösen :



Nach dieser Teilformel ist das Kohlenstoffatom 4 asymmetrisch, während es im l-Dihydrohomopterokarpin nicht mehr diese Eigenschaft besitzen darf. Für die Klärung der Funktion der noch ausstehenden fünf Kohlenstoffatome war die optische Aktivität von l-Dihydrohomopterokarpin von ausschlaggebender Bedeutung. In Uebereinstimmung mit H. Dieterle und H. Leonhardt ließ sich feststellen, daß sowohl l-Dihydrohomopterokarpin als auch seine Derivate (Methyläther-, Acetyl- und Benzoylverbindung) die Ebene des polarisierten Lichtes ablenken, wenn auch die spezifische Drehung bedeutend kleiner als beim Homopterokarpin ist. Hieraus folgt aber, daß das Homopterokarpin ein zweites Asymmetriezentrum besitzen muß, das in dem Rest C_5H_7 zu suchen ist. Macht man die Annahme, daß die Methoxylgruppe in obiger Teilformel des Homopterokarpins in Stellung 2 sitzt, so würden sich die restlichen fünf Kohlenstoffatome als zweifach ungesättigte Seitenkette unterbringen lassen. Diese Seitenkette würde aber kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, was man nach den obigen Darlegungen verlangen muß. Wenn es darnach auch unwahrscheinlich ist, daß der

Kohlenwasserstoffrest — C_5H_7 — als Seitenkette vorliegt, so läßt er sich doch nur unterbringen, wenn er ungesättigt ist. Nach den Untersuchungen von H. Dieterle und H. Leonhardt haben sich keine Anhaltspunkte für die ungesättigte Natur des Homopterokarpins ergeben. Wohl aber zeigt das l-Dihydrohomopterokarpin derartige Eigenschaften, wie bereits bei der Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Kaliumpermanganat erwähnt wurde. Zur Feststellung der Anzahl der Doppelbindungen wurde deshalb in erster Linie das l-Dihydrohomopterokarpin und seine Acetylverbindung herangezogen.

Die Titration des Acetyldihydrohomopterokarpins mit Benzopersäure bei 0° ergab einen Sauerstoffverbrauch, der zwei Doppelbindungen entspricht. Da jedoch in jüngster Zeit bekannt geworden ist,[3]) daß aus dem Verbrauch an Benzopersäure nicht immer mit Sicherheit auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen geschlossen werden darf, wurde die früher mit anderen Katalysatoren nicht geglückte Hydrierung unter Verwendung von Platinoxyd[4]) erneut versucht. Hierbei wurde, allerdings sehr träge, die für vier Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Als Ausgangsmaterial für die Hydrierung diente Acetyldihydrohomopterokarpin. Das Hydrierungsprodukt stellte eine viskose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die zur weiteren Reinigung im Hochvakuum fraktioniert destilliert wurde. Die Hauptmenge ging bei 210° (p = 0,08 mm) über und war eine farblose, viskose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_4$; auf Grund der weiter unten gemachten Ausführungen ist diese Verbindung als Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin aufzufassen.

Neben dieser Fraktion wurde noch eine kleine Menge einer zweiten bei 227/230° (p = 0,08 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten, der die Formel $C_{18}H_{24}O_4$ zukommt. So

[3]) Archiv der Pharmacie 268, 491—99 (1930).
[4]) Organic. Syntheses 1932, 452 (Collective Volume I, New York)

weit bis jetzt hat festgestellt werden können, ist diese Verbindung das nächst niedere Homologe des Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpins.

Die Entstehung des Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpins aus dem Acetyldihydrohomopterokarpin ist so zu erklären, daß zwei Doppelbindungen abgesättigt wurden, während zwei weitere Mole Wasserstoff die Carbonylgruppe über den sekundären Alkohol zur Methylengruppe reduziert haben. Daß hierbei wirklich der Carbonylsauerstoff des Acetyldihydrohomopterokarpins durch Wasserstoff ersetzt wurde und nicht etwa der Sauerstoff der Acetylgruppe, ließ sich dadurch beweisen, daß sich nach der Verseifung des Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpins mit alkoholischer Kalilauge Essigsäure nachweisen ließ.

Die große Bedeutung, die der einwandfreie Nachweis der vorhandenen Doppelbindungen für die weiteren Untersuchungen beanspruchte, ließ es angezeigt erscheinen, das erhaltene, flüssige Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin in eine feste, durch Umlösen zu reinigende Verbindung überzuführen. Das nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Produkt ist ebenfalls flüssig; dagegen konnte durch schmelzendes Alkali eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3 \cdot H_2O$ isoliert werden. Da der neue Körper keine Methoxylgruppen enthält, erklärt sich seine Entstehung aus dem Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin durch gleichzeitige Verseifung der Acetylgruppe und der beiden Methoxylgruppen. Die Verbindung ist also aufzufassen als Hexahydro-desoxy-demethyldihydrohomopterokarpin.

Somit steht fest, daß das l-Dihydrohomopterokarpin zwei hydrierbare Doppelbindungen enthält.

Uebrigens konnten die beiden Doppelbindungen auch im Homopterokarpin selbst durch Darstellung des einige Zeit beständigen Ozonids nachgewiesen werden.

Das Homopterokarpinozonid scheidet sich beim Einleiten von Ozon in eine Tetrachlorkohlenstofflösung in fast farblosen Flocken ab. Eine Reinigung läßt sich bei raschem Arbeiten durch Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther erzielen. Die Elementaranalyse ergab, daß zwei Mole Ozon angelagert worden sind.

Bei der Spaltung des Ozonids wurde als definiertes Abbauprodukt Oxalsäure erhalten. H. Dieterle und H. Leonhardt hatten bei allen von ihnen durchgeführten Oxydationen dasselbe Abbauprodukt beobachtet. Sie konnten aber hieraus keine für die Konstitution verwertbaren Schlüsse ziehen, da Oxalsäure die Folge sekundärer Oxydationsprozesse sein konnte. Bei der Spaltung des gereinigten Ozonids erscheinen sekundäre Vorgänge ausgeschlossen, sodaß die Bildung der Oxalsäure wohl durch die konjugierte Anordnung der beiden Doppelbindungen bedingt ist. Eine Entscheidung, ob diese Ansicht richtig ist, durfte man vom Studium der Bromderivate erwarten.

Bei der Einwirkung von einem Mol Brom auf Acetyldihydrohomopterokarpin entsteht das in farblosen Nadeln kristallisierende Monobromacetyldihydrohomopterokarpin, von der Formel $C_{19}H_{19}O_5Br$ und dem Schmelzpunkt 141°.

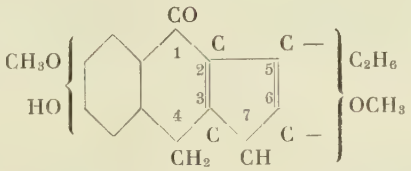
Bei Verwendung eines Bromüberschusses auf Acetyldihydrohomopterokarpin bildet sich das Tribromacetyldihydrohomopterokarpin, das ebenfalls in farblosen Nadeln kristallisiert. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}O_5Br_3$ und schmilzt bei 197,5°.

Das l-Dihydrohomopterokarpin ließ sich mit Brom im Ueberschuß in Tetrabromdihydrohomopterokarpin, $C_{17}H_{16}O_4Br_4$, überführen, das in farblosen Nadeln erhalten wird und bei 166° schmilzt.

Nach den Ergebnissen der Bromierung haben das Acetyldihydrohomopterokarpin und das l-Dihydrohomopterokarpin bei gleichzeitiger Substitution je ein Mol Brom addiert. Da nun beide Bromverbindungen noch ungesättigte Eigenschaften besitzen, so dürfte unter Berücksichtigung

der bei der Spaltung des Ozonids erhaltenen Oxalsäure, der Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß die Doppelbindungen im Homopterokarpin konjugierte sind. Hierfür spricht noch eine weitere Tatsache, die neuerdings bei der katalytischen Hydrierung konjugierter Systeme gefunden wurde. Ingold und Shah[5]) stellten nämlich fest, daß Sorbinsäure sich nicht partiell hydrieren läßt. Sie erhielten nach der Absorption von einem Mol Wasserstoff anstelle der erwarteten Dihydrosorbinsäure äquimolekulare Mengen Sorbinsäure und Tetrahydrosorbinsäure. Der analoge Verlauf wurde auch beobachtet, als l-Dihydrohomopterokarpin partiell hydriert werden sollte. Wurde die Hydrierung nach Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff unterbrochen, so ließ sich neben der vollständig reduzierten carbonylfreien Verbindung unverändertes l-Dihydrohomopterokarpin isolieren.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, können die beiden konjugierten Doppelbindungen nicht in einer aliphatischen Seitenkette sitzen. Man wird sie vielmehr in einem Ring zu suchen haben, der sich an die Kohlenstoffatome 2 und 3 der obigen Teilformel anschließt. Nimmt man an, daß an der Erweiterung des Naphthalinskeletts der Teilformel drei Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes C_5H_7 beteiligt sind, so würde eine der möglichen Formeln für das l Dihydrohomopterokarpin durch folgendes Bild veranschaulicht werden :



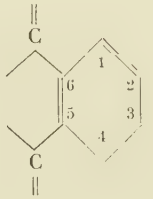
Nach dieser Formel wäre 7 das asymmetrische Kohlenstoffatom, während die absättigungsfähigen Doppelbindungen zwischen 2 und 3 sowie zwischen 5 und 6 liegen würden. In dem Fünfring müßten außerdem noch die

[5]) Journ. Chem. Soc. Lond. 1933, 885/90, Chem. C. 1933, II, 1665.

Methoxylgruppe und die zwei übrigen Kohlenstoffe entweder als Aethylgruppe oder als zwei Methylgruppen enthalten sein. Wenn auch die Annahme eines Fünfringes eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt — zumal carbozyklische Fünfringe des Oefteren bei Naturstoffen beobachtet wurden, — so sprechen doch das von H. Dieterle und H. Leonhardt bei der Zinkstaubdestillation erhaltene β-Methylanthracen, als auch die im Folgenden zu erörternden Versuche gegen diese Annahme. Es wurde nämlich bei der Kalischmelze des Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpins mit Bleisuperoxyd in befriedigender Ausbeute Benzoesäure erhalten.

Die Benzoesäure kann nicht aus dem hydroxylhaltigen Ring entstanden sein, denn dieser Ring enthält, wie aus dem bei der Kaliumpermanganatoxydation entstandenen Oxy-methoxy-phenylglyoxal hervorgeht, eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe; es müßte also bei der Kalischmelze eine Dioxybenzoesäure entstehen. Demnach kann die Benzoesäure nur aus der zweiten Hälfte des Moleküls stammen, d. h., anstelle des Fünfrings ist ein Sechsring anzunehmen und das Kohlenstoffskelett des l-Dihydrohomopterokarpins muß Anthrachinonstruktur besitzen.

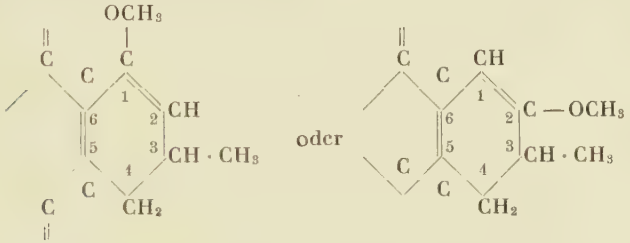
Unter Zugrundelegung des Antrachinonskeletts für das l-Dihydrohomopterokarpin sind in dem Ring, aus dem die Benzoesäure entstanden ist, noch zwei Wasserstoffatome, eine Methoxylgruppe und eine Methylgruppe unterzubringen.



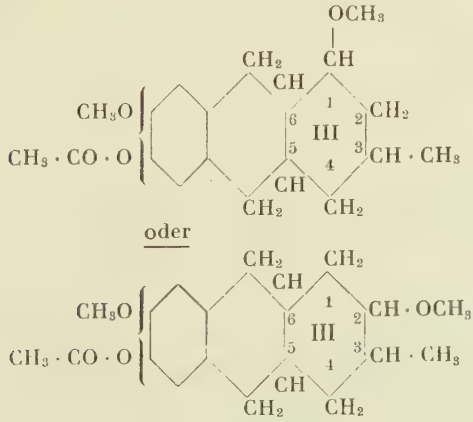
Durch die Entstehung des Oxy-methoxyphenylglyoxals ist eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffen 5 und

6 festgelegt, wie aus obenstehendem Formelbild ersichtlich ist.

Die zweite Doppelbindung liegt dann zwischen 1 und 2, da sie zur ersten konjugiert angeordnet ist und für die beiden Wasserstoffatome ergeben sich die Haftstellen 3 und 4. Die Methylgruppe kann nur am Kohlenstoffatom 3 sitzen, da bei der Zinkstaubdestillation β-Methylanthracen erhalten wurde, andererseits aber in diesem Teil des Moleküls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten sein muß. Demnach bleibt für die Methoxylgruppe die Stellung 1 oder 2 übrig.

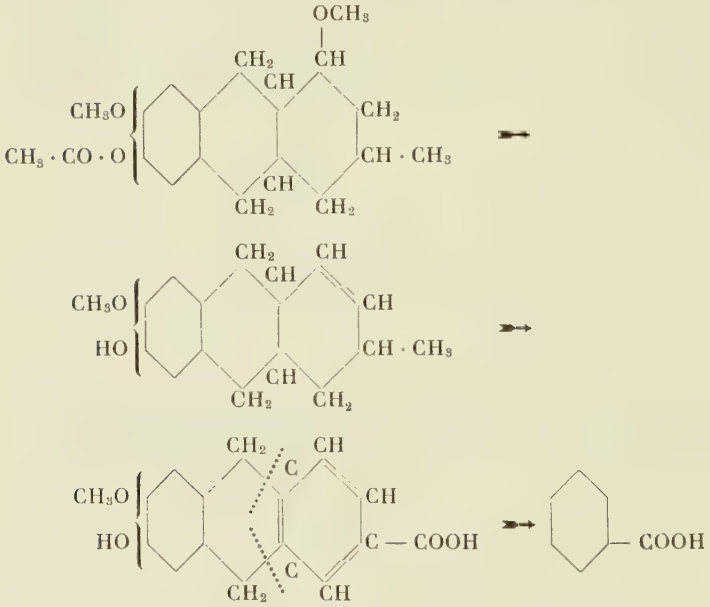


Für das Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin kommen dann folgende Formelbilder in Betracht:



Es ist klar, daß die Gruppierung $-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-OCH_3$ keine

große Stabilität besitzt. Hier wird verhältnismäßig leicht eine Abspaltung von Methanol unter Bildung einer Doppelbindung eintreten müssen. Unter dem Einfluß von schmelzendem Alkali und Bleisuperoxyd dürfte dann Ring III vollständig dehydriert werden, während die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird. Die Abspaltung von Benzoesäure wäre dann in folgender Weise zu formulieren :

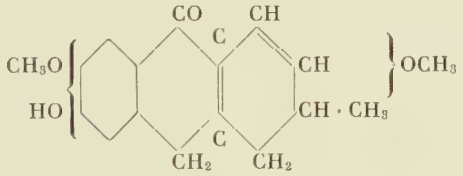


Das zweite Spaltstück, das nach dieser Formulierung anzunehmen wäre und eine Oxy-methoxy- oder Dioxyphthalsäure sein müßte, ließ sich bis jetzt noch nicht in genügender Menge isolieren. Jedoch ließ sich feststellen, daß das durch Sublimation erhaltene Produkt mit großer Deutlichkeit die Phthaleinreaktion gibt, sodaß die Bildung einer Phthalsäure als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist.

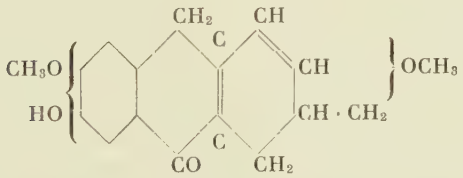
Da jedoch die Menge der vermuteten Phthalsäure in keinem Verhältnis zur gebildeten Benzoesäure steht, möchte ich noch eine zweite Möglichkeit der Bildung der Benzoesäure im Folgenden darlegen.

Es ist bekannt, daß Anthrachinon bei der Kalischmelze Benzoesäure liefert. Nimmt man nun an, daß nach der Abspaltung der Methoxylgruppe als Methanol auch die Methylgruppe gemeinsam mit einem benachbarten Wasserstoffatom abgespalten wird, so wären die Bedingungen zur intermediären Bildung eines Anthrachinons gegeben und damit die Entstehung der Benzoesäure im Sinne der Anthrachinonspaltung verständlich gemacht.

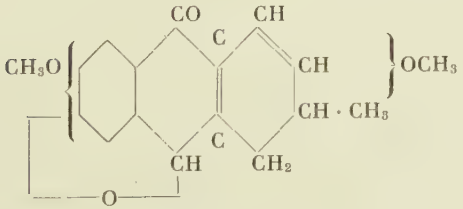
Für das l-Dihydrohomopterokarpin bezw. für das Homopterokarpin kämen dann folgende Teilkonstitutionsformeln in Betracht :



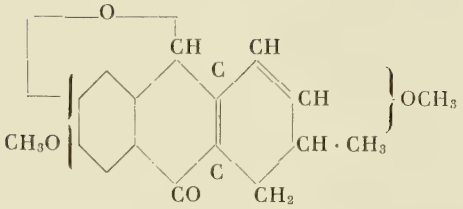
(Formel I für l-Dihydrohomopterokarpin)



(Formel II für l-Dihydrohomopterokarpin)



(Formel I für Homopterokarpin)



(Formel II für Homopterokarpin)

Experimenteller Teil.

Darstellung des Homopterokarpins. ($C_{17}H_{16}O_4$).

Das rote Sandelholz wird nach dem bereits beschriebenen Verfahren[6]) mit Kalk gemischt und mit Aether extrahiert. Das nach dem Abdestillieren des Aethers erhaltene Gemisch von Homopterokarpin und Pterokarpin wird zur Entfernung der öligen Bestandteile 12 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit Petroläther stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und die gelblich-weißen Kristalle mehrmals mit Petroläther ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst. Die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs ist so zu bemessen, daß in der Siedehitze eben Lösung eintritt. Beim Stehenlassen scheidet sich das Pterokarpin in farblosen Blättchen ab, die abgesaugt werden. Das auf diese Weise erhaltene Pterokarpin ist fast vollständig rein und praktisch frei von Homopterokarpin. Nun wird der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand erneut in der zur Lösung hinreichenden Menge heißen Tetrachlorkohlenstoffs gelöst. Beim Abkühlen erhält man meist noch eine kleine Menge Pterokarpin. Der Tetrachlorkohlenstoff wird wiederum abdestilliert und der Rückstand erneut aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst. Das Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff wird solange vorgenommen, bis sich keine Pterokarpinkristalle mehr ausscheiden. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs wird schließlich der Rückstand mehrmals aus Alkohol umgelöst. Das erhaltene Homopterokarpin zeigt den Schmelzpunkt von 84°. Das Homopterokarpin zeigt alle bereits früher beschriebenen Eigenschaften.

---

[6]) Archiv der Pharmacie 1929, S. 21.

Löst man 0,05 g Homopterokarpin in 2 ccm Chloroform, so tritt nach Zusatz von einem Tropfen Tetranitromethan eine tiefgelbe nach mehreren Stunden rötlichgelbe Färbung auf.

Darstellung des l-Dihydrohomopterokarpins. ($C_{17}H_{18}O_4$).

2,84 g = 1/100 Mol. Homopterokarpin werden in 50 ccm Essigester gelöst, die Lösung mit 2 ccm 1%iger wässeriger Palladiumchlorürlösung und mit soviel absolutem Alkohol versetzt, daß eine homogene Flüssigkeit entsteht. Nun wird 0,2 g bei 120° getrocknete Tierkohle (Carbo animalis sicc. „Merck") hinzugefügt und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 6 bis 7 Stunden sind nach Abzug der für die Reduktion des Palladiumchlorürs verbrauchten Menge Wasserstoff insgesamt 224 ccm Wasserstoff aufgenommen worden und die Hydrierung kommt zum Stillstand. Nach dem Aufkochen wird von Kohle und Katalysator abfiltriert und das farblose Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt. Es scheiden sich farblose Platten ab, die nach dem Umlösen aus 96%igem Alkohol bei 153 bis 154° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der früher beschriebenen Methode (l. c.) dargestellten l-Dihydrohomopterokarpin zeigt keine Depression. Die Ausbeute beträgt 65 bis 70%.

0,2 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 2 ccm 15%iger Natronlauge und 5 ccm destillierten Wasser gelöst. Zur klaren Lösung werden allmählich 10 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Nach kurzem Stehen fällt ein farbloser Körper aus. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit wird ausgeäthert. Der Aetherrückstand zeigt nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt 153 bis 154° und gibt mit l-Dihydrohomopterokarpin keine Schmelzpunktsdepression.

Reaktion mit Tetranitromethan :

0,05 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Tetranitromethan versetzt. Es entsteht eine tiefgelbe Färbung, die nach mehreren Stunden in Rötlichgelb übergeht.

Die spezifische Drehung des fünfmal aus Alkohol umgelösten in Prismen auskristallisierten l-Dihydrohomopterokarpin beträgt :

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -5{,}82^\circ$$
$$(\alpha = -0{,}11^\circ,\ l = 0{,}947\ \text{dcm},\ c = 1{,}996)$$

Darstellung des l-Dihydrohomopterokarpinmethyläthers. ($C_{18}H_{20}O_4$).

Der l-Dihydrohomopterokarpinmethyläther wird nach H. Dieterle und H. Leonhardt (l. c.) dargestellt. Zum Umlösen wird anstelle von Petroläther zweckmäßiger 96%iger Alkohol verwendet. Um eine ölige Abscheidung zu verhindern, wird die alkoholische Lösung mit einem Kriställchen reinen l-Dihydrohomopterokarpinmethyläthers geimpft. Die Verbindung kristallisiert in derben, farblosen Nadeln, die in Drusen angeordnet sind. Der Schmelzpunkt beträgt 61 bis 62°.

Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{15^\circ} = -10{,}34^\circ$
$(\alpha = -0{,}6^\circ,\ l = 1\ \text{dcm},$
$c = 0{,}2162\ \text{g}/5{,}1818\ \text{g}\ CHCl_3)$

Dinitrophenylhydrazon des Homopterokarpins. ($C_{23}H_{20}O_7N_4$).

1 g Homopterokarpin wird in wenig heißem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g Dinitrophenylhydrazin in 80 g Methylalkohol versetzt. Nach 20-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wird die methylalkoholische Lösung eingeengt, der rotbraune Niederschlag abgesaugt und nach dem Auswaschen mit heißem Methanol in Pyridin gelöst. Beim Versetzen der Pyridinlösung mit wenig Wasser kristallisiert das Dinitrophenylhydrazon in

Form kleiner, braunroter Nädelchen aus. Nach weiterem wiederholtem Umlösen aus reinem Pyridin zeigt die Verbindung den Zersetzungspunkt von 292°.

Analysenergebnisse:

1) 3.348 mg Substanz: 0,360 ccm N bei 757 mm 22°
2) 2,983 mg „ : 0,316 ccm N „ 750 mm 22°

Gefunden: 1) N = 12,38%
2) N = 12,09%

Berechnet auf $C_{23}H_{20}O_7N_4$: N = 12,07%.

Reduktion des Homopterokarpins nach Clemmensen. ($C_{54}H_{52}O_{15}$).

25 g amalgamiertes Zink und 2,5 g Homopterokarpin werden kurze Zeit mit 38%iger Salzsäure erwärmt. Hierbei färbt sich das suspendierte Homopterokarpin rot; nach Zusatz von 20 ccm Eisessig färbt sich auch die Flüssigkeit allmählich blaßrot. Während des Erhitzens wird soviel Salzsäure zugegeben, daß sich immer reichlich Wasserstoff entwickelt (ca. 300 ccm im Laufe von 6 Stunden); nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit mit Chloroform und Aether ausgeschüttelt. Die rote Lösung zeigt prächtige, blaue Fluoreszenz. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird abdestilliert, der Rest im Vakuum verdunsten lassen; der Rückstand stellt eine blauviolette, pulverige Masse (2,1 g) dar, die ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, in kaltem Eisessig dagegen leicht löslich ist. Erhitzt man mit einem wasserhaltigen Lösungsmittel kurze Zeit. so schlägt die Farbe von blau in rot um (blaue Fluoreszenz). Von Alkalien wird die Substanz mit blutroter Farbe gelöst, aus der nach Zusatz von Schwefelsäure die blaue Substanz nicht zurückzugewinnen ist. Da die Substanz schon nach kurzem Stehen ihre Farbe ändert, also offenbar leicht zersetzlich ist, wird das Produkt sofort nach der Isolierung acetyliert. Zu diesem Zwecke werden 1 g der Substanz, 15 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertes Natriumacetat 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs blaue Farbe

schlägt nach kurzer Zeit in Gelb um. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Ausgeschiedene abgesaugt. Nach dem Umlösen aus Amylalkohol wird ein blaßgelb gefärbtes mikrokristallines Kristallpulver erhalten. Der Körper ist leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Amylalkohol und Alkohol. Beim Erhitzen tritt bei 178° Bräunung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 236°.

Analysenergebnisse:

1) 4,929 mg Substanz: 12,445 mg CO_2, 2.45 mg H_2O
2) 4,949 mg „ : 12,495 mg CO_2, 2,51 mg H_2O
Gefunden: 1) C = 68,86% H = 5,56%
2) C = 68,86%, H = 5,67%
Berechnet auf $C_{54}H_{52}O_{15}$: C = 68,91% H = 5,57%.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

1) 0,395 mg Substanz in 4,120 mg Kampfer: $\triangle = 4,4^0$
2) 0,298 mg „ „ 3,810 mg „ : $\triangle = 3,6^0$
Gefunden: 1) M = 873
2) M = 870
Berechnet auf $C_{54}H_{52}O_{15}$: M = 940,4

Monobromacetyldihydrohomopterokarpin. ($C_{19}H_{19}O_5Br$).

0,5 g Acetyldihydrohomopterokarpin werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2,2 g Bromeisessig (2,4 g Brom ad 20 g Eisessig) unter Kühlung allmählich versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht haben sich farblose Kristallnadeln abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen werden. Die Kristalle werden schließlich nochmals aus absolutem Alkohol umgelöst. Der Schmelzpunkt beträgt 141°. Die Bromverbindung ist leicht löslich in Essigester, Aceton und Aether, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in

Petroläther. Wird eine Lösung von Monobromacetyldihydrohomopterokarpin in Chloroform mit einem Tropfen Tetranitromethan versetzt, so entsteht sofort eine intensive Gelbfärbung, die nach mehreren Stunden rötlichgelb wird.

Analysenergebnisse:

1) 4,785 mg Substanz: 9,805 mg CO_2, 2,040 mg H_2O.
2) 4,978 mg „ : 10,200 mg CO_2, 2,100 mg H_2O.
1) 3,377 mg „ : 0,656 mg Br.
2) 3,022 mg „ : 0,590 mg Br.

Gefunden: 1) C=55,89%, H=4,77%, Br=19,42%
2) C=55,95%, H=4,73% Br=19,53%

Berechnet auf $C_{19}H_{19}O_5Br$:
C=55,99%, H=4,69%, Br=19,62%

Tribromacetyldihydrohomopterokarpin. ($C_{19}H_{19}O_5Br_3$).

0,2 g Acetyldihydrohomopterokarpin werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 0,3 g Brom (für drei Doppelbindungen) zugegeben. Das Bromprodukt wird nach 24-stündigem Stehen mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das Produkt löst sich in heißem Alkohol, scheidet sich aber nach dem Erkalten ölig ab. Erwärmt man die alkoholische Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich eine feste, in Alkohol unlösliche Substanz aus. Nach dem Absaugen und mehrmaligem Umlösen aus Essigester/Alkohol werden kleine farblose Nadeln erhalten, die bei 197,5° schmelzen.

Das gleiche Produkt wird auch erhalten, wenn die Bromierung mit der für vier Doppelbindungen berechneten Menge Brom durchgeführt wird.

Die Bromverbindung löst sich leicht in Aceton und Benzol, sehr leicht in Essigester; sie ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Nach dem Versetzen mit einem Tropfen Tetranitromethan nimmt die farblose Lösung des Tribromacetyl-

dihydrohomopterokarpins in Chloroform sofort eine Gelbfärbung an, die nach einigen Stunden intensiver wird.

Analysenergebnisse:

1) 4,632 mg Substanz: 6,875 mg CO_2, 1,300 mg H_2O
2) 4,468 mg „ : 6,645 mg CO_2, 1,280 mg H_2O
1) 3,146 mg „ : 1,310 mg Br.
2) 3,149 mg „ : 1,316 mg Br.

Gefunden: 1) C=40,48%, H=3,14%, Br=41,64%
2) C=40,56%, H=3,21%, Br=41,80%

Berechnet auf $C_{19}H_{19}O_5Br_3$:
C=40,22%, H=3,38%, Br=42,29%

Tetrabromdihydrohomopterokarpin.
($C_{17}H_{16}O_4Br_4$).

0,5 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 20 ccm Chloroform gelöst und in einer Glasschale mit 0,9 g Brom versetzt. Es tritt starke Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Die Schale wird ins direkte Sonnenlicht gestellt. Nach dem Verdunstenlassen des Chloroforms im Sonnenlicht verbleibt ein gelber, öliger Rückstand. Dieser wird mit Wasser ausgewaschen und mit kaltem Alkohol aufgenommen. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad und dem Einengen scheidet sich allmählich ein farbloses Produkt aus. Es wird erkalten gelassen, darauf das farblose Produkt abgesaugt und mehrmals aus viel absolutem Alkohol oder aus Essigester/Alkohol umgelöst. Die Bromverbindung wird in Form farbloser, in Drusen angeordneter Nadeln erhalten, die bei 166° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Essigester, Aceton und Benzol, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. 0,05 g Tetrabromdihydrohomopterokarpin werden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Tetranitromethan versetzt. Es entsteht sofort eine Gelbfärbung, die nach mehreren Stunden intensiver wird.

Analysenergebnisse:

4,475 mg Substanz: 5,600 mg CO_2, 0,950 mg H_2O

Gefunden: C = 34,14% H = 2,38%
1) 3,805 mg Substanz: 1,995 mg Br 1) Br = 52,44%
2) 3,194 mg „ : 1,671 mg Br 2) Br = 52,42%.
Berechnet auf $C_{17}H_{16}O_4Br_4$:
C = 33,79%, H = 2,66%, Br = 52,93%.

Titration des Acetyldihydrohomopterokarpins ($C_{19}H_{20}O_5$) mit Benzopersäure.

Das für die Titration verwendete Benzoylhydroperoxyd (Benzopersäure) wurde nach den Angaben von Hans Meyer[7]) dargestellt. Die Substanz wird mit einem Ueberschuß von Benzopersäure in Chloroformlösung versetzt und 96 Stunden bei 0° stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die verbrauchte Menge Benzopersäure nach Zusatz von angesäuerter Jodkalilösung und halbstündigem Stehen durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit 1/10 n Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Unter den gleichen Bedingungen werden Blindversuche mit derselben Menge Benzopersäure angesetzt und wie oben titriert.

Versuchsergebnisse:
1) 0,1080 g Substanz verbrauchen 13,3 ccm 1/10 n Natriumthiosulfatlösung entsprechend 0,01064 g akt. Sauerstoff.
2) 0,208 g Substanz verbrauchen 25,55 ccm 1/10 n Natriumthiosulfatlösung entsprechend 0,02044 g akt. Sauerstoff.

Gefunden: 1) 9,85% akt. Sauerstoff
2) 9,83% „ „
Berechnet auf 2 Doppelbindungen für $C_{19}H_{20}O_5$: 9,76% „ „

Ozonid des Homopterokarpins.

2 g Homopterokarpin werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ozonisiert. Das Ozonid, das in gelblich-

[7]) Hans Meyer, Analyse- und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 1931, S. 663.

weißen Flocken ausfällt, wird abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wird dann in Essigäther gelöst und mit Petroläther gefällt. Diese Reinigung wird noch zweimal wiederholt. Nun wird rasch abgesaugt und die Substanz 24 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Ozonid ist nur kurze Zeit beständig. An der Luft zerfließt es allmählich zu einem braunen Sirup. Mitunter erfolgt die Zersetzung spontan unter Entwicklung grüngelber Dämpfe.

Analysenergebnisse:

1) 4,790 mg Substanz: 9,615 mg CO_2, 2,200 mg H_2O,
2) 4,885 mg „ : 9,780 mg CO_2, 2,220 mg H_2O.

Gefunden: 1) C = 54,74%, H = 5,14%.
2) C = 54,60%, H = 5,09%.

Berechnet auf $C_{17}H_{16}O_{10}$: C = 53,64%, H = 4,29%.
(2 Mol Ozon)

Spaltung des Ozonids.

a) Oxalsäure.

Das aus 5 g Homopterokarpin erhaltene Ozonid wird mit 25 ccm Wasser angeschüttelt und kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Der Hauptanteil geht in Lösung, während ein Teil ungelöst bleibt. Schon nach kurzem Stehen scheidet sich allmählich ein braunes Harz ab, das nach dem Absaugen sich auch in heißem Wasser nicht mehr löst. Die bei der Zerlegung des Ozonids erhaltene wässerige Lösung, die ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung stark reduziert, wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchloridlösung versetzt. Das Calciumsalz wird abgesaugt, mit Salzsäure zerlegt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers verbleiben farblose Nadeln, die aus Wasser umgelöst werden und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Oxalsäure identifiziert werden.

b) Ameisensäure.

Zur Erfassung der wasserdampfflüchtigen Anteile werden 5 g Ozonid mit Wasser übergossen und Wasserdampf eingeleitet. Die Hälfte des Destillats wird ammoniakalisch gemacht, ausgeäthert und die ammoniakalische Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es werden wenige Zentigramme eines farblosen Salzes erhalten, das folgende Reaktionen gibt:

Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine purpurrote Färbung.

Fehling'sche Lösung und Merkurichloridlösung werden in der Wärme reduziert.

Ammoniakalische Silberlösung wird ohne Bildung eines Silberspiegels reduziert.

Beim Glühen mit arseniger Säure entsteht kein Kakodylgeruch.

Die andere Hälfte des sauer reagierenden Destillates wird mit Zinkspänen versetzt und drei Tage lang im verschlossenen Kolben stehen gelassen.

Das Filtrat gibt mit Morphinschwefelsäure eine Violettfärbung.

Hydrierung des Acetyldihydrohomopterokarpins.

(Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin $C_{19}H_{26}O_4$ und $C_{18}H_{24}O_4$).

5 g Acetyldihydrohomopterokarpin (l. c.) werden in 140 ccm Eisessig gelöst und mit 0,6 g Platinoxyd (nach Adams l. c.) hydriert. Nach 30 Stunden sind nach Abzug der zur Reduktion des Platinoxyds verbrauchten Menge Wasserstoff 1380 ccm (0^0 760 mm) aufgenommen. Die theoretische Menge für 4 Mol Wasserstoff beträgt 1364 Kubikzentimeter (0^0 760 mm).

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Aether

aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, bis die Essigsäure entfernt ist. Nach dem Abdestillieren des über Natriumsulfat getrockneten Aethers wird eine gelblich gefärbte, angenehm riechende, zähe Flüssigkeit erhalten, die im Hochvakuum fraktioniert destilliert wird. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Fraktion I siedet bei 210° (p = 0,08 mm), Fraktion II bei 227/230° (p = 0,08 mm). Beide Fraktionen sind farblose, viskose Flüssigkeiten, die sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und Alkohol, dagegen schwer in Petroläther lösen.

Nach der Verseifung der Fraktion I mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine viskose Flüssigkeit.

Außerdem läßt sich Essigsäure nachweisen.

Analysenergebnisse der Fraktion I:

1) 4,085 mg Substanz: 10,800 mg CO_2, 2,995 mg H_2O
2) 4,270 mg „ : 11,265 mg CO_2, 3,120 mg H_2O
Gefunden: 1) C = 72,10%, H = 8,21%
2) C = 71,89%, H = 8,18%
Berechnet auf $C_{19}H_{26}O_4$: C = 71,66%, H = 8,23%.

Analysenergebnisse der Fraktion II:

1) 4,530 mg Substanz: 11,780 mg CO_2, 3,370 mg H_2O
2) 4,551 mg „ : 11,840 mg CO_2, 3,380 mg H_2O
Gefunden: 1) C = 70,92%, H = 8,32%
2) C = 70,95%, H = 8,31%
Berechnet auf $C_{18}H_{24}O_4$: C = 70,94% H = 7,96%.

Hydrierung von l-Dihydrohomopterokarpin. ($C_{16}H_{22}O_3$).

2 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 50 ccm Eisessig gelöst, 0,2 g Platinoxyd (nach Adams l. c.) zugegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung der letzten Reste Essigsäure mit Natriumbikarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt und der über Natriumsulfat getrocknete Aether abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methylalkohol umgelöst. Es werden 0,65 g l-Dihydrohomopterokarpin zurückgewonnen.

Die Mutterlaugen werden vom Methanol befreit und der schwach gelb gefärbte, viskose Rückstand im Hochvakuum redestilliert. Bei 220° (0,08 mm) geht eine farblose, zähe Flüssigkeit konstant über. Sie ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Aceton, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Petroläther.

Analysenergebnisse:

1) 4,385 mg Substanz: 11,740 mg CO_2, 3,245 mg H_2O
2) 4,060 mg „ : 10,860 mg CO_2, 3,020 mg H_2O

Gefunden: 1) C = 73,02%, H = 8,28%
2) C = 72,95%, H = 8,32%

Berechnet auf $C_{16}H_{22}O_5$: C = 73,20%, H = 8,47%.

Darstellung des Dihydrohomopterokarpons $C_{17}H_{16}O_5$

1) durch Chromsäureoxydation des l-Dihydrohomopterokarpins.

0,5 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 10 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 0,2 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig unter Kühlung mit Wasser von 15° allmählich zugegeben. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich bei dauerndem Schütteln nach 10 bis 15 Minuten wieder löst. Die Lösung wird in etwa 60 ccm Wasser gegossen und der gelbe, flockige Niederschlag sofort ausgeäthert. Zur Entfernung der Essigsäure wird der Aether mehrmals mit 5%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt, bis die Natriumkarbonatlösung fast farblos geworden ist. Der

Aether wird über Natriumsulfat getrocknet und bis auf etwa 10 ccm abdestilliert. Beim freiwilligen Verdunsten der letzten Aetheranteile verbleibt ein gelber Rückstand, der aus wenig Aceton umgelöst wird. Nach weiterem Umlösen aus Aceton oder Essigester werden zitronengelb gefärbte, in Drusen angeordnete Nadeln, die bei 178.5° schmelzen, erhalten. Die Substanz löst sich nicht in Natronlauge, sehr schwer in absolutem und 96%igem Alkohol, schwer in Aether und Essigester, leichter in Aceton und Eisessig. Aus viel absolutem Alkohol können tannenzweigähnlich gruppierte gedrungene Nadeln erhalten werden. Die Substanz läßt sich unzersetzt sublimieren. Die Ausbeute beträgt 25%.

Analysenergebnisse:

1) 4,910 mg Substanz: 12,200 mg CO_2, 2,36 mg H_2O
2) 4,724 mg „ : 11,760 mg CO_2, 2,28 mg H_2O

Gefunden: 1) C = 67,77%, H = 5,38%
2) C = 67,89%, H = 5,40%

Berechnet auf $C_{17}H_{16}O_5$: C = 67,98%, H = 5,37%.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

1) 0,191 mg Substanz in 2,190 mg Kampfer: $\triangle = 10{,}8^0$
2) 0,102 mg „ „ 2,585 mg „ : $\triangle = 5.2^0$.

Gefunden: 1) M = 325,
2) M = 304,

Berechnet auf $C_{17}H_{16}O_5$: M = 300.

2.) Darstellung des Dihydrohomopterokarpons $C_{17}H_{16}O_5$ aus l-Dihydrohomopterokarpin und Benzopersäure.

0,2 g l-Dihydrohomopterokarpin werden mit 25 ccm einer Benzopersäurelösung in Chloroform übergossen und drei Tage lang bei 0° stehen gelassen. Dann wird die Chloroformlösung mit Natriumkarbonatlösung mehrmals ausgeschüttelt und das Chloroform nach dem Trocknen über Natriumsulfat auf dem Wasserbad abgedampft. Es hinterbleibt ein brauner Rückstand.

Der Rückstand wird mit wenig 90%igem Alkohol in der Wärme digeriert. Hierbei bleibt ein gelbes Pulver ungelöst, das nach dem Umlösen aus viel absolutem Alkohol oder Aceton in Form zitronengelber Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt beträgt 178,5°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der ersten Methode erhaltenen Dihydrohomopterokarpon zeigt keine Depression.

Dinitrophenylhydrazon des Dihydrohomopterokarpons. ($C_{23}H_{20}O_8N_4$).

0,1 g Dihydrohomopterokarpon werden in 15 ccm Methanol unter Zusatz von Essigester gelöst. Die noch heiße Lösung wird mit 20 ccm einer siedend heißen methanolischen 1%igen Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Nach dem Zusammengießen beginnt das Dinitrophenylhydrazon sich in sehr feinen, goldglänzenden Blättchen auszuscheiden. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, mit heißem Methanol gewaschen, 24 Stunden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und 4 Stunden in der Trockenpistole getrocknet. Die Substanz zersetzt sich bei 258° ohne vorher zu schmelzen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Analysenergebnisse:

1) 4,510 mg Substanz: 0,470 ccm N bei 750 mm 24°
2) 3,889 mg „ : 0,412 ccm N bei 750 mm 27°

Gefunden: 1) N = 11,82%
2) N = 11,89%

Berechnet auf $C_{23}H_{20}O_8N_4$: N = 11,66%.

p-Nitrophenylhydrazon des Dihydrohomopterokarpons. ($C_{23}H_{21}O_6N_3$).

0,1 g Dihydrohomopterokarpon werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,1 g p-Nitrophenylhydrazin in 5 ccm Eisessig versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung in Wasser gegossen und

ausgeäthert. Der Aether wird zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Der Rückstand, der bei 95/96° schmilzt, läßt sich aus Methanol umlösen. Es entstehen gedrungene, in warzigen Drusen angeordnete Nadeln, die sich bei 148° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Analysenergebnisse:

1) 4,203 mg Substanz: 0,347 ccm N bei 759 mm 31°
2) 2,300 mg „ : 0,194 ccm N bei 758 mm 32°

Gefunden: 1) N = 9,48%
2) N = 9,67%

Berechnet auf $C_{23}H_{21}O_6N_3$: N = 9,65%.

Dihydrohomopterokarponmonoxim. ($C_{17}H_{17}O_5N$).

0,2 g Dihydrohomopterokarpon werden in 20 g absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,15 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser versetzt. Die Lösung wird zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ueber Nacht kristallisieren gelbe Nadeln aus. Nach dem Umlösen aus 96%igem Alkohol werden zitronengelbe Nadeln erhalten. Der Zersetzungspunkt beträgt 225°.

Analysenergebnisse:

1) 3,169 mg Substanz: 0,125 ccm N bei 749 mm 25,5°
2) 2,858 mg „ : 0,116 ccm N bei 749 mm 25°

Gefunden: 1) N = 4,45%
2) N = 4,53%

Berechnet auf $C_{17}H_{17}O_5N$: N = 4,44%.

Dinitrophenylhydrazon des Dihydrohomopterokarponmonoxims. $C_{23}H_{21}O_8N_5$).

0,15 g Dihydrohomopterokarponmonoxim werden in 15 g absolutem Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung 15 g einer 1%igen heißen Lösung von Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid in Methanol hinzugefügt. Es tritt

augenblicklich Farbumschlag nach Rotbraun ein. Nach zweitägigem Stehen wird das Ausgeschiedene abgesaugt, in wenig Pyridin (etwa 5 ccm) gelöst und etwa 1 ccm Wasser zugesetzt.

Nachdem das Ausgeschiedene durch Erhitzen wiederum in Lösung gebracht worden ist, wird stehen gelassen. Nach mehreren Stunden haben sich kupferfarbene Nadeln, die sich bei 199° zersetzen, abgeschieden.

Analysenergebnisse:

2,953 mg Substanz: 0,377 ccm N bei 760 mm 29°.

Gefunden: N = 14,43%

Berechnet auf $C_{23}H_{21}O_8N_5$: N = 14,14%.

Reduktion des Chinons $C_{17}H_{16}O_5$ zum Hydrochinon und Ueberführung des Hydrochinons in Dihydrohomopterokarpon.

0,2 g des Chinons werden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 1 g Zinkstaub versetzt und einmal aufgekocht. Die gelbe Farbe schlägt sofort in farblos um. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Aetherlösung wird zur Entfernung der Essigsäure mit verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird ein farbloser Rückstand erhalten, der aus Alkohol umgelöst wird. Es scheiden sich blau gefärbte Kristallkörner vom Schmelzpunkt 148° ab. Löst man dieses Produkt in heißem Toluol, so werden nach dem Verdunsten gelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 177° erhalten.

Der Mischschmelzpunkt mit Dihydrohomopterokarpon zeigt keine Depression.

Reduzierende Acetylierung des Dihydrohomopterokarpons. ($C_{21}H_{22}O_7$).

0,2 g Dihydrohompterokarpon werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid, 1 g Zinkstaub und 2 g entwässertem Natriumacetat zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Die

anfangs gelbe Lösung wird nach kurzer Zeit farblos. Nach dem Filtrieren werden 110 ccm Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten kristallisiert das Acetylprodukt in langen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Umlösen aus 80%igem Alkohol werden farblose Nadeln erhalten, die bei 122/123° schmelzen.

Das Acetylprodukt ist sehr leicht löslich in Essigester und Aceton, leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Petroläther.

Analysenergebnisse:

1) 5,064 mg Substanz: 12,145 mg CO_2, 2,580 mg H_2O
2) 4,918 mg „ : 11,770 mg CO_2, 2,520 mg H_2O
Gefunden: 1) C = 65,41%, H = 5,70%
2) C = 65,30%, H = 5,73%
Berechnet auf $C_{21}H_{22}O_7$: C = 65,29%, H = 5,70%

Kaliumpermanganatoxydation des l-Dihydrohomopterokarpins in alkalischer Lösung.

$(C_{50}H_{50}O_{13})$.
$(C_2H_2O_4)$.

2,5 g l-Dihydrohompterokarpin werden in 10 ccm 5%iger Natronlauge gelöst, mit 10 bis 20 ccm Wasser verdünnt und aus einem Tropftrichter 5%ige wässerige Kaliumpermanganatlösung so zutropfen lassen, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt. Bis zur 10 Minuten bestehend bleibenden Rotfärbung werden 165 ccm (= 8,2 g Kaliumpermanganat) Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Nun wird vom Braunstein abgesaugt und der Braunstein mit heißem Wasser, dem etwas Natronlauge beigefügt ist, nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert und in der Siedehitze mit Calciumchloridlösung versetzt. Das im Exsikkator getrocknete, fast farblose Cal-

ciumsalz wird in wenig 25%iger Salzsäure gelöst und mit insgesamt 300 ccm Aether in 6 Anteilen ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibt ein kristalliner Rückstand, der 0,8 g wiegt. Der Rückstand wird mehrere Male aus Wasser umgelöst. Der Schmelzpunkt beträgt 100/101° und der Mischschmelzpunkt mit Oxalsäure zeigt keine Depression. Der Braunstein wird auf Ton getrocknet und mehrmals mit Aceton ausgekocht. Das Aceton wird auf ein kleines Volumen abdestilliert. Es scheiden sich braune Krusten ab, die abgesaugt werden. Aus Eisessig umgelöst, entsteht ein weißes, mikrokristallines Pulver, das sich oberhalb 178° gelb, dann bräunlich färbt und bei 230° schmilzt.

Analysenergebnisse:
3,795 mg Substanz: 9,700 mg CO_2, 1,975 mg H_2O
Gefunden: C = 69,71% H = 5,82%
Berechnet auf $C_{50}H_{50}O_{13}$: C = 69,85% H = 5,93%.
Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:
1) 0,194 mg Substanz in 3,190 mg Kampfer: $\triangle = 2{,}8°$
2) 0,487 mg „ „ 4,940 mg „ : $\triangle = 4{,}5°$
Gefunden: 1) M = 869
2) M = 878
Berechnet auf $C_{50}H_{50}O_{13}$: M = 859

Dinitrophenylhydrazon des Oxy-methoxy-phenylglyoxals.
$(C_{15}H_{12}O_7N_4)$.

0,5 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 25 g 5%iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 0,45 g Kaliumpermanganat in 38 ccm Wasser mit einem Male bei 15° versetzt. Nach etwa 5 Minuten wird vom Braunstein abfiltriert und dieser mit heißem Wasser gewaschen. Das alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aether wird mit 5%iger Sodalösung ausgeschüttelt, bis sich diese nicht

mehr färbt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt 0,16 g Rückstand, der nach dem Umlösen aus Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als unverändertes l-Dihydrohomopterokarpin identifiziert wird. Die Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand bildet eine gelbbraune Flüssigkeit, die nicht kristallin erhalten werden kann. Sie wird in wenig Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1%iger methanolischer Dinitrophenylhydrazinhydrochloridlösung versetzt. Es fallen sofort orangefarbene feine Nädelchen aus, die nach dem Umlösen aus Pyridin und wenig Wasser bei 264° unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt löst sich in verdünnter Natronlauge und läßt sich aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder ausfällen; in Natriumkarbonatlösung ist es unlöslich.

Analysenergebnisse:

1) 4,344 mg Substanz: 7,875 mg CO_2, 1,46 mg H_2O
2) 4,355 mg „ : 7,900 mg CO_2, 1,51 mg H_2O
Gefunden: 1) C = 49,46%, H = 3,76%
2) C = 49,49%, H = 3,87%
Berechnet auf $C_{15}H_{12}N_4O_7$:
C = 49,99%, H = 3,36%.

Stickstoffbestimmung:

1,978 mg Substanz: 0,263 ccm N bei 759 mm 28°
Gefunden: N = 15,40%
Berechnet auf $C_{15}H_{12}O_7N_4$: N = 15,55%.

Methoxylgruppenbestimmung nach Zeisel:

1) 3,190 mg Substanz: 2,025 mg AgJ
2) 3,140 mg „ : 1,890 mg AgJ
3) 3,279 mg „ : 1,980 mg AgJ
Gefunden: 1) OCH_3 = 8,39%
2) OCH_3 = 7,95%
3) OCH_3 = 7,98%
Berechnet auf $C_{15}H_{12}O_7N_4$: OCH_3 = 8,61%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,13 mg Substanz in 2,04 mg Kampfer: $\triangle = 7{,}7^0$
Gefunden: M = 332
Berechnet auf $C_{15}H_{12}O_7N_4$: M = 360

Kalischmelze des Homopterokarpins. (Resorcin).

7 g Homopterokarpin, 50 g Kaliumhydroxyd und 10 g Wasser werden unter dauerndem Rühren im Nickeltiegel auf 250 bis 255° erhitzt und allmählich 4,2 g Bleisuperoxyd in die Schmelze eingetragen. Nach 2 Stunden wird die Schmelze erkalten lassen und in Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der über Natriumsulfat getrocknete Aether verdunsten lassen. Es hinterbleibt ein brauner Rückstand. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird sublimiert. Das Sublimat besteht aus farblosen Nadeln, die nach dem Umlösen aus Benzol bei 107,5 bis 109° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit Resorcin zeigt keine Depression.

Analysenergebnisse:
0,1232 g Substanz: 0,2947 g CO_2, 0,0633 g H_2O
Gefunden: C = 65,24%, H = 5,75%
Berechnet auf $C_6H_6O_2$: C = 65,45%, H = 5,50%.

Kalischmelze des l-Dihydrohomopterokarpins.

($C_{15}H_{14}O_4$, Resorcin, Essigsäure)

a) $C_{15}H_{14}O_4$.

In einem Nickeltiegel werden 4 g l-Dihydrohomopterokarpin mit 20 g Kaliumhydroxyd und einigen ccm Wasser bis zum Schmelzen erhitzt und portionsweise insgesamt 1,2 g Bleisuperoxyd eingetragen. Bei 255° tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Man hält die Temperatur etwa

eine dreiviertel Stunde auf 255°. Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung nachgelassen, auch wenn erneut Bleisuperoxyd zugegeben wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Das alkalische Filtrat wird unter Kühlung mit 38%iger Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nun wird der Aether mit 5%iger Natriumkarbonatlösung so oft ausgeschüttelt, bis die Aetherlösung fast farblos geworden ist. Die blau fluoreszierende Aetherlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelblicher Sirup, der mit heißem Petroläther digeriert wird, bis er fast fest geworden ist. Der zähe Rückstand wird schließlich 15 bis 20 Mal mit heißem Benzol extrahiert. Das Benzol wird langsam verdunsten lassen und der ölige Rückstand mit wenig Wasser angerührt. Es entsteht ein gelblichweißer Niederschlag, der nach dem Absaugen mehrere Male aus Wasser umgelöst wird. Man erhält farblose Nadeln, die bei 166° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Die entstandene Verbindung enthält keine Methoxylgruppen mehr.

Analysenergebnisse:

1) 4,290 mg Substanz: 10,905 mg CO_2, 2,090 mg H_2O
2) 4,010 mg „ : 10,180 mg CO_2, 1,960 mg H_2O
3) 5,013 mg „ : 12,760 mg CO_2, 2,600 mg H_2O

Gefunden: 1) C = 69,33%, H = 5,45%
2) C = 69,24%, H = 5,47%
3) C = 69,42%, H = 5,80%

Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_4$: C = 69,74%, H = 5,46%.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

1) 0,339 mg Substanz in 3,560 mg Kampfer: $\triangle = 15,1^0$
2) 0,228 mg „ „ 3,340 mg „ : $\triangle = 10,2^0$

Gefunden: 1) M = 252
2) M = 267
Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_4$: M = 258

b) Resorcin.

Die beim Digerieren des Reaktionsproduktes erhaltene Petrolätherlösung wird eingeengt, die auskristallisierenden, farblosen Nadeln abgesaugt und nach der Sublimation aus Benzol umgelöst. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes beträgt 108°, der Mischschmelzpunkt mit Resorcin zeigt keine Depression.

Analysenergebnisse:
5,545 mg Substanz: 10,910 mg CO_2, 2,240 mg H_2O
Gefunden: C = 65,47%, H = 5,51%
Berechnet auf $C_6H_6O_2$: C = 65,45%, H = 5,50%

c) Essigsäure (Resorcin).

Die unter a) erhaltene Natriumkarbonatlösung wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des über Natriumsulfat getrockneten Aethers wird eine braune, stechend riechende Flüssigkeit erhalten. Der Rückstand wird in zwei Teile geteilt. Teil I wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das sauer reagierende Destillat wird ammoniakalisch gemacht und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der farblose Rückstand gibt mit Eisenchloridlösung blutrote Färbung. Beim Erhitzen mit arseniger Säure tritt Kakodylgeruch auf, mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Essigester.

Teil II des obigen Rückstandes wird auf dem Wasserbad von der Essigsäure befreit. Das farblose Sublimat wird nach dem Umlösen aus Benzol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Resorcin identifiziert.

Kalischmelze des Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpins.

a) ($C_{15}H_{20}O_3 \cdot H_2O$).

2 g Hexahydro-desoxy-acetyldihydrohomopterokarpin werden im Nickeltiegel mit 10 g Kaliumhydroxyd und we-

nig Wasser auf 290 bis 300° erhitzt und 1 g Bleisuperoxyd allmählich eingetragen. Die Temperatur wird etwa 45 Minuten beibehalten, die Schmelze erkalten lassen, in Wasser gelöst, filtriert und das alkalische Filtrat mit 2 n-Salzsäure angesäuert. Dann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumkarbonatlösung etwa 10 Mal ausgeschüttelt, bis die Natriumkarbonatlösung nur noch schwach gefärbt war. Der über Natriumsulfat getrocknete Aether wird abdestilliert und der Rückstand erst mit heißem Petroläther und dann mit heißem Benzol extrahiert. Während der Petroläther nur wenig löst, ist im Benzol fast alles löslich. Nach dem Verdunsten des Benzols wird der Rückstand in wenig Methylalkohol gelöst und mit Wasser versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich allmählich farblose Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus wässerigem Methylalkohol sich bei 224° zersetzen. Das Produkt sublimiert. Die alkoholische Lösung färbt einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Holzspan kornblumenblau. Die Verbindung ist methoxylfrei. Zur Elementaranalyse wird die Substanz 24 Stunden über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet.

Analysenergebnisse:

1) 4,651 mg Substanz: 11,520 mg CO_2, 3,480 mg H_2O
2) 4,515 mg „ : 11,175 mg CO_2, 3,470 mg H_2O

Gefunden: 1) C = 67,65%, H = 8,38%
2) C = 67,70%, H = 8,62%

Berechnet auf $C_{15}H_{20}O_3 \cdot H_2O$:
C = 67,62%, H = 8,36%

Kristallwasserbestimmung:

4,126 mg Substanz — 0,286 mg Gew. Verlust
(Substanz bei 105° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet).

Gefunden: 6,93% H_2O

Berechnet auf $C_{15}H_{20}O_3 \cdot H_2O$: 6,76% H_2O

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit kristallwasserfreier Substanz ausgeführt.

1) 0,385 mg Substanz in 4,280 mg Kampfer: $\triangle = 15{,}4^0$
2) 0,347 mg „ „ 3,830 mg „ : $\triangle = 15{,}5^0$

Gefunden: 1) M = 233
2) M = 234

Berechnet auf $C_{15}H_{20}O_3$: M = 248

b) Benzoesäure, Orthodicarbonsäure.

4 g Hexahydro-desoxy-Acetyldihydrohomopterokarpin werden mit 30 g Kaliumhydroxyd und etwas Wasser drei Stunden lang auf 305° erhitzt und während des Schmelzens allmählich unter dauerndem Rühren 6 g Bleisuperoxyd hinzugegeben. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird erschöpfend mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der Natriumkarbonatlösung wird erneut ausgeäthert und der Aether abdestilliert. Der Aetherrückstand ist eine leichtbewegliche, stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt. Sie wird deshalb mit Diazomethan in ätherischer Lösung verestert und die so erhaltene angenehm fruchtähnlich riechende Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Fraktion I siedet zwischen 80 und 120° (14 mm), Fraktion II bis 125° (0,06 mm). Fraktion I ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit. Zur Verseifung wird Fraktion I zwei Stunden lang mit 1/10 n-weingeistiger Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Der größte Teil des Alkohols wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein viskoses, unangenehm riechendes Oel, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium reichlich farblose Kristalle abscheiden. Diese werden abgesaugt, auf Ton ge-

trocknet und nach zweimaliger Sublimation aus Wasser umgelöst. Es werden farblose Nadeln, die bei 117° schmelzen, erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Benzoesäure liegt bei 117°.

Analysenergebnisse:
4,862 mg Substanz: 12,250 mg CO_2, 2,260 mg H_2O
Gefunden: C = 68,72%, H = 5,20%
Berechnet auf $C_7H_6O_2$: C = 68,85%, H = 4,92%.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:
0,233 mg Substanz in 2,580 mg Kampfer: $\triangle$ = 27,1°
Gefunden: M = 133
Berechnet auf $C_7H_6O_2$: M = 122

Die bei der Hochvakuumdestillation erhaltene Fraktion II ist ein viskoses Oel. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich daraus eine geringe Menge farbloser Nadeln ab, die abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen werden. Der Flüssigkeitspunkt liegt bei 137°. Mit Eisenchloridlösung entsteht keine Färbung.

Methoxylgruppenbestimmung nach Zeisel:
2,276 mg Substanz 5,305 mg AgJ
Gefunden: $-OCH_3$ = 18,01%.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:
1) 0,186 mg Substanz in 2,930 mg Kampfer: $\triangle$ = 12,7°
2) 0,153 mg „ „ 2,600 mg „ : $\triangle$ = 12,2°
Gefunden: 1) M = 199
2) M = 193.

Die nach der Abtrennung der Kristalle aus Fraktion II erhaltene viskose Flüssigkeit wird mit 1/10 n weingeistiger Kalilauge zwei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, die alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und ausgeäthert. Der

Aetherrückstand wird mit wenig kaltem Methanol digeriert und der in Methanol unlösliche, farblose Körper abgesaugt. Nach dem Trocknen wird sublimiert; das Sublimat zersetzt sich bei 262°. Die farblose Substanz löst sich in Natriumkarbonatlösung und gibt mit Eisenchlorid eine wenig beständige Violettfärbung. Eine Spur des Sublimats wird mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf 205° erhitzt und die Schmelze mit verdünnter Ammoniaklösung aufgenommen. Es entsteht eine gelbrote Lösung mit prächtiger grüner Fluoreszenz. Die Substanz ist methoxylfrei.

Lebenslauf.

Geboren am 17. Juli 1908 zu Darmstadt als Sohn des Bürovorstandes der Hessischen Eisenbahn A.-G. Jakob Oechler und seiner Ehefrau Johanna geb. Hollerbuhl besuchte ich, Erich Oechler, 1914 bis 1917 die Knaben-Mittelschule, 1917 bis 1925 die Liebigs-Oberrealschule zu Darmstadt. Nach bestandener Reifeprüfung war ich zwei Jahre Praktikant in der Apotheke zu Lampertheim a. Rh. Anschließend bestand ich das pharmazeutische Vorexamen in Darmstadt. Das Assistentenjahr absolvierte ich in den Apotheken zu Lampertheim, Bensheim und in der Apotheke am Justizpalast zu Darmstadt. Ostern 1928 nahm ich das pharmazeutische Studium an der Technischen Hochschule zu Darmstadt auf und legte an gleicher Hochschule die pharmazeutische Staatsprüfung ab. Vom Sommersemester 1931 an besuchte ich die Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. und beschäftigte mich, nachdem ich zuerst organisch gearbeitet hatte, mit vorliegender Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Darmstadt: Eberhard, Heyl, Kreutz, Moldenhauer, Oehlkers, Wöhler, Zeissig.

in Frankfurt: Bonhoeffer, Dieterle, Firbas, Fischer, Lipschütz, Magnus, Nacken, Overbeck, Schreiber, Speyer.